

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-041449
(43)Date of publication of application : 12. 02. 1992

(51)Int. CI. C07C 35/14
C07C 29/10
// C07D301/14
C07D303/04

(21)Application number : 02-149048 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 07. 06. 1990 (72)Inventor : YOKOTA SHIGERU
MATSUOKA KAZUYUKI

(54) PRODUCTION OF CYCLOHEXANE-1, 2-DIOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound in high activity and yield by reacting cyclohexene with peracetic acid available as an industrial organic peracid and reacting cyclohexene oxide in the crude reaction liquid in unrefined state with water.

CONSTITUTION: Cyclohexane-1,2-diol useful as an intermediate for pharmaceuticals and agricultural chemicals can be produced from cyclohexene in high efficiency by (i) epoxidizing cyclohexene with peracetic acid available as an industrial reagent to obtain cyclohexene oxide and (ii) reacting the crude reaction liquid obtained by the step (i) with more than stoichiometric amount (based on the oxide formed in the step i) of water without separating or purifying the by-produced acetic acid and the above oxide which cannot be separated and purified by distillation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-41449

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月12日

C 07 C 35/14

29/10

8827-4H

// C 07 D 301/14

303/04

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 シクロヘキサン-1, 2-ジオールの製造方法

⑰ 特 願 平2-149048

⑱ 出 願 平2(1990)6月7日

⑲ 発 明 者 横 田 滋 広島県大竹市玖波4-13-5

⑲ 発 明 者 松 岡 一 之 奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明細書

1. 発明の名称

シクロヘキサン-1, 2-ジオールの
製造方法

2. 特許請求の範囲

以下の2つの工程

(a) シクロヘキセンと過酢酸を反応させてシクロ
ヘキセンオキシドを製造する工程

および

(b) 上記(a)の工程で得られた反応粗液と水とを
反応させて、シクロヘキサン-1, 2-ジオール
を製造する工程

からなることを特徴とするシクロヘキサン-1,
2-ジオールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、医薬品中間体として重要なシクロヘ
キサン-1, 2-ジオールをシクロヘキセンより

効率よく製造する方法に関する。

(従来の技術)

有機過酸を用いて分枝状ないしは脂環式のオレ
フィン化合物からエポキシ化合物を製造する方法
は一般によく知られている。

工業的に使用されている有機過酸である過酢酸
によるシクロヘキセンのエポキシ化によるシクロ
ヘキセンオキシドの製造は、シクロヘキセンオキ
シドと副生する酢酸の分離が困難であるため全く
行なわれていない。

また、分枝状ないしは脂環式のエポキシドの水
和反応によるジオールの製造方法は一般的に良く
知られている。

この水和反応はフウベン・ワイル(HOUBEN-
WEYL)、第VI/3巻、(1964年)、第454
~455頁によれば100℃よりもはるかい高い
温度および12~20バールの高い圧力で数時間
水和反応させることが公知であり、該水和反応は
触媒なしに進行する。

一般的には、より温和な条件で該水和反応を進

行させるために、酸の添加 (USP 3576890)、アルカリの添加、脂肪族モノー (DE 1793, 247, DE 2203, 806) またはポリカルボン酸の塩の添加 (DE 2256907) ならびに、第一級、第二級または第三級アミン塩またはアンモニウム塩の添加 (EP 25967) により接触される。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上のようにオレフィン化合物の有機過酸によるエポキシ化合物の製造方法およびエポキシドと水との反応により相当するジオールを製造する方法は公知である。

しかしながら、工業的に使用されている有機過酸の1つである過酢酸とシクロヘキセンとの反応によるシクロヘキセンオキシドの製造は、シクロヘキセンオキシドと副生する酢酸の沸点差が小さく精製分離不可能であるために全く行われていない。したがって、過酢酸を使用して製造したシクロヘキセンオキシドと水との反応によるシクロヘキサノール-1, 2-ジオールの製造は全く行われて

いなかった。

工業的に使用可能な有機過酸の1つである過酢酸を使用して製造したシクロヘキセンオキシドと水との反応によりシクロヘキサノール-1, 2-ジオールを製造する方法を開発するために、本発明者が鋭意検討した結果、過酢酸とシクロヘキセンとを反応させた後のシクロヘキセンオキシド含みの反応粗液と水とを接触させることにより、高活性および高収率でシクロヘキサノール-1, 2-ジオールを製造できることを見出した。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、工業的に使用される有機過酸の1つである過酢酸とシクロヘキセンを反応させた反応粗液中のシクロヘキセンオキシドを未精製のまま、水と反応させてシクロヘキサノール-1, 2-ジオールを高活性および高収率で製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、

「以下の2つの工程

(a) シクロヘキセンと過酢酸を反応させてシクロヘキセンオキシドを製造する工程

および

(b) 上記(a)の工程で得られた反応粗液と水とを反応させて、シクロヘキサノール-1, 2-ジオールを製造する工程からなることを特徴とするシクロヘキサノール-1, 2-ジオールの製造方法」である。

本発明において、シクロヘキセンオキシドを製造する工程において、使用する過酢酸はシクロヘキセンに対して、好ましくは、0.5~3モル倍、より好ましくは1~1.5モル倍の範囲で利用される。

また、使用する過酢酸は、通常不活性の溶媒で希釈されたものが用いられ、過酢酸濃度が高すぎると、副生物が増加して収率が低下し、過酢酸濃度が低すぎても反応速度が低下するので、酢酸エチルなどで通常5~40重量%に希釈して利用するのが好ましい。

エポキシ化の反応温度としては通常0~50℃

の任意の温度で行われ、より好ましくは20~40℃の温度で行われる。

また、反応時間としては、通常1~5時間程度で行われる。

また、反応方式としては、バッチ方式で行われても、連続方式で行われてもよい。

本発明における特徴の1つは、工業的に利用されている過酢酸でシクロヘキセンをエポキシ化してシクロヘキセンオキシドを製造し、蒸留による分離精製の不可能なシクロヘキセンオキシドと、副生酢酸を分離精製せずに、シクロヘキセンオキシドと水とを反応させることにあり、シクロヘキセンオキシドの精製工程がいらないという点で工業的メリットは非常に大きい。

本発明において、シクロヘキサノール-1, 2-ジオールを製造する工程において、利用する水の量は、シクロヘキセンオキシド製造工程で生成したシクロヘキセンオキシドに対して、理論量以上にする必要がある。

シクロヘキセンオキシドに対して水の利用量が

理論量以下の場合には、生成した1, 2-シクロヘキサジオールと未反応のシクロヘキセンオキシドとが容易に反応して目的としない物が生成するため収率が低下したり、触媒の活性低下が激しくなる。

理論量以上であれば特に制限がないが2~100モル倍の範囲が適当である。

水のモル倍率が小さいと理論量以上であっても副反応が起き収率が低下するので水の下限量は、収率低下の割合と精製コストから決めるべきである。水のモル倍率が大きい場合は収率は向上するが精製コストが増大し、反応器も大きくなる等の不利なことが起きるので得策ではない。

本発明を実施する場合、反応温度は特に制限ないが、工業的に実施していく場合の設備費等を考慮すると、常圧下で沸点以下の温度が好ましい。

また、反応温度が余り低いと反応速度が遅くなり、反応温度が高いと副生物が増加するので、より好ましくは室温以上100℃以下が好ましい。

本発明を実施する場合、反応時間は反応温度や

原料組成によって異なるが通常数分から数時間の範囲から選択すれば良い。

本発明は、工業的に実施する場合回分方式で行ってもよいし、連続方式で行ってもよい。

本発明におけるもう1つの特徴として、シクロヘキセンエポキシ化工程で副生した酢酸および原料過酢酸中に含まれていた酢酸が、シクロヘキセンオキシドを精製していないために、シクロヘキササン-1, 2-ジオール製造工程での触媒として作用するために、特に触媒を添加する必要はないことである。

また、酢酸とシクロヘキセンオキシドの反応速度は水とシクロヘキセンオキシドとの反応速度に較べると著しく小さいために、エステルヒドロキシ化合物の副生はほとんどなく、高活性および高収率でシクロヘキササン-1, 2-ジオールを製造することができる。

(発明の効果)

本発明によると、工業的に使用される有機過酸の1つである過酢酸とシクロヘキセンを反応させ

た反応粗液中のシクロヘキセンオキシドを未精製のまま、水と反応させてシクロヘキササン-1, 2-ジオールを高活性および高収率で製造することができる。

次に、実施例を上げて本発明を説明するが本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例

<シクロヘキセンオキシド製造工程>

シクロヘキセン41gをガラスのフラスコに仕込み、30℃に攪拌しながら昇温する。

30℃に達したところで30%の過酢酸をモル比1.2倍になるように2時間かけてゆっくり添加した。

反応により発熱するので30℃になるように、外部から冷却した。

過酢酸添加終了後1時間30℃に保持することで反応を完結させた。

反応粗液のガスクロマトグラフィーによる分析の結果シクロヘキセンオキシドの収率93%得

た。

<シクロヘキササン-1, 2-ジオール製造工程>

水50gをガラスのフラスコに仕込み、70℃に攪拌しながら昇温した。

70℃に達したところでシクロヘキセンオキシド製造工程で得られた酢酸およびシクロヘキセンオキシドを含む溶液21.6gを2時間かけてゆっくり添加した。

前記溶液添加終了後、すぐに反応粗液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、シクロヘキササン-1, 2-ジオールをシクロヘキセンオキシド基準で収率94%で得た。

比較例

<シクロヘキセンオキシドの精製>

40段40mmφオールダッシュ連続蒸留塔を用いて、実施例の<シクロヘキセンオキシド製造工程>で得られる反応粗液のモデル液からのシクロヘキセンオキシドの精製を行った。

モデル粗液(酢酸エチル52.0重量%、酢酸23.0重量%、シクロヘキセンオキシド25.

特開平4-41449(4)

手 続 補 正 書 (自 発)



平成 2 年 8 月 8 日

0 重量%) をリボイラーから 23 段目に 182 g / h で仕込み、還流比 3、トップ圧力 40 mm Hg で連続蒸留したところ、留出液 109 g / h (酢酸エチル 71.2 重量%、酢酸 26.7 重量%、シクロヘキセンオキシド 2.1 重量%)、缶出液 55.5 g / h (酢酸 4.4 重量%、シクロヘキセンオキシド 45.9 重量%、ハイボイラー 49.7 重量%) およびトラップ液 17.5 g / h を得た。

この比較例は、通常実験室的に使用される段数の多い塔を用いても、酢酸の沸点 118℃ とシクロヘキセンオキシドの沸点 129℃ が近いためにシクロヘキセンオキシドを蒸留分離できないことを示している。

特許出願人
ダイセル化学工業株式会社

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 149048 号

2. 発明の名称

シクロヘキサン-1, 2-ジオールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 児島章郎



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



5. 補正の内容

(1) 明細書の第 8 頁 10 行目

「・・・必要はない」

を

「・・・必要のない」

に修正する。

手 続 補 正 書 (自 発)



平成 3 年 2 月 8 日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 149048 号

2. 発明の名称

シクロヘキサン-1, 2-ジオールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

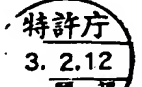
名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 児島章郎



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



5. 補正の内容

(1) 明細書の第7頁4行目～5行目

「・・・低下したり、触媒の活性低下が激しくな
る。」

を

「・・・低下する。」

に修正する。(以下余白)